

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/053697

International filing date: 23 December 2004 (23.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: BE
Number: 2003/0683
Filing date: 24 December 2003 (24.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 03 February 2005 (03.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

18.01.2005

ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES
ADMINISTRATION DE LA POLITIQUE COMMERCIALE

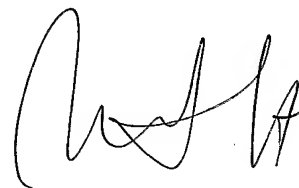


Il est certifié que les annexes à la présente sont la copie fidèle de documents accompagnant une demande de brevet d'invention tels que déposée en Belgique suivant les mentions figurant au procès-verbal de dépôt ci-joint.

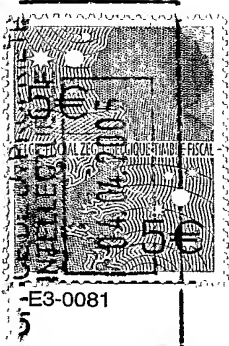
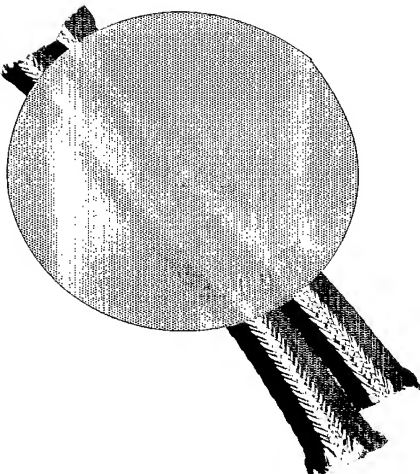
Bruxelles, le -4. -1 - 2005

Pour le Conseiller de l'Office
de la Propriété industrielle

Le fonctionnaire délégué,



PETIT M.
Conseiller adjoint



Administration de la Régulation
et de l'Organisation des marchés

N° 2003/0683

Office de la Propriété Intellectuelle

Aujourd'hui, le 24/12/2003 à Bruxelles, 14 heures 05 minutes

en dehors des heures d'ouverture de bureau de dépôt, l'OFFICE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE a reçu un envoi postal.
contenant une demande en vue d'obtenir un brevet d'invention relatif à PROCÉDE D'ATTAQUE DE MINÉRAI DE
PHOSPHATE.

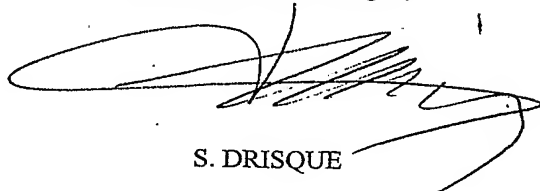
introduite par CLAEYS Pierre

agissant pour : ECOPHOS
rue Laid Burniat, 3
B-1348 LOUVAIN-LA-NEUVE

En tant que ☒ mandataire agréé
☐ avocat
☐ établissement effectif du demandeur
☐ le demandeur

La demande, telle que déposée, contient les documents nécessaires pour obtenir une date de dépôt conformément à l'article 16, §
1er de la loi du 28 mars 1984.

Le fonctionnaire délégué,



S. DRISQUE

Bruxelles, le 24/12/2003

"Procédé d'attaque de minéral de phosphate"

La présente invention est relative à un procédé d'attaque de minéral de phosphate, comprenant :

- 5 – une digestion de minéral de phosphate par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique présentant une concentration en HCl au maximum égale à 10% en poids, avec formation d'une liqueur d'attaque constituée d'une phase aqueuse, dans laquelle le phosphate du minéral se dissout sous forme d'ions phosphate, et d'une phase solide insoluble, contenant des impuretés, et
- 10 – une séparation entre la phase solide insoluble et la phase aqueuse de la liqueur d'attaque, la phase aqueuse séparée contenant lesdits ions phosphate, des ions chlorure et des ions calcium.

On connaît depuis longtemps des procédés prévoyant une attaque chlorhydrique de minéral de phosphate (voir par exemple les
15 brevets US-3304157, GB-1051521, ES-2013211 et SU-A-1470663).

Ces procédés présentent l'inconvénient de faire généralement usage, pour l'attaque, d'une solution concentrée d'HCl, pouvant atteindre 20 % et même 30 % en poids. Le minéral à utiliser doit être de bonne qualité, c'est-à-dire à teneur en P_2O_5 élevée, et un broyage fin du minéral
20 est généralement requis, ce qui augmente les coûts. On obtient au cours de l'attaque un choc thermique, dû non seulement à l'exothermie de la réaction, mais aussi à l'énergie de dissolution dégagée, et les matières insolubles sont donc difficiles à séparer, car la liqueur obtenue est visqueuse et chargée de matières organiques originaires du minéral.
25 Etant donné la haute température et la concentration de la solution d'HCl, des problèmes de corrosion importants surgissent.

On connaît aussi un procédé d'attaque chlorhydrique dans lequel le minerai est soumis à une première attaque, limitée, par de l'acide chlorhydrique dilué (v. US-A-3.988.420). Ce procédé a pour but uniquement de dissoudre dans la roche, par cet acide dilué, une part substantielle de carbonate de calcium, mais le moins de phosphate possible, ce qui donne une phase solide enrichie en P_2O_5 pour la suite du traitement.

Lorsqu'un minerai de phosphate est digéré dans du HCl dilué, deux résultats déterminent la faisabilité de l'attaque :

- 10 – le rendement en P_2O_5 solubilisé dans la phase liquide. Tout P_2O_5 qui reste en résidu solide est une perte et réduit le rendement. Ce rendement s'exprime en % du P_2O_5 présent dans le minerai traité.
- le niveau de pureté du produit final, qui augmente lorsque le taux d'impuretés dissoutes dans la phase liquide de l'attaque diminue. Les
15 impuretés, au sens de l'invention, sont tous les composants (anions, cations et métaux lourds, etc.) qui ne sont pas de l'eau, du P_2O_5 , et des ions calcium et chlore. Dans la suite de la description, deux éléments seront choisis comme standards représentatifs du degré de pureté du produit final, à savoir le fluor et le fer. Le produit final sera,
20 dans la suite, du monohydrogénophosphate de calcium (DCP) où la teneur maximale prévue sera de 0,2% pour F et de 0,05% pour Fe.

Il faut noter que plus le rendement en P_2O_5 solubilisé est grand, plus le degré de pureté est bas, car lorsque tout le P_2O_5 est dissous, généralement la plupart des impuretés le sont aussi. Il faut donc faire un
25 compromis entre le degré de pureté souhaité pour la qualité du produit final et la valeur minimum du rendement en P_2O_5 solubilisé qui peut être admise pour que le procédé reste rentable, ce qui est principalement déterminé par le coût de la matière première.

Lorsque le minerai de départ est de qualité convenable on a déjà
30 prévu d'appliquer un procédé d'attaque tel qu'indiqué au début (voir

demande de brevet internationale n° PCT/BE03/00111, non encore disponible au public).

Comme l'attaque chlorhydrique se passe dans un milieu dilué, et donc non visqueux, la séparation des matières insolubles est mieux réalisable et plus rapide, il n'y a pas de dégagement de chaleur pendant l'attaque qui se passe avantageusement à la température ambiante, et les problèmes de corrosion par l'acide chlorhydrique sont largement évités.

En fait, si l'on prévoit des conditions selon lesquelles le rendement minimum en P_2O_5 solubilisé par du HCl dilué doit être de 75% et que le degré minimal de pureté du produit final soit de 40%, on peut généralement déterminer, en fonction d'une variable du procédé, les conditions dans lesquelles le procédé peut être mis en œuvre. Un tel exemple est représenté sur le graphique de la figure 1, à propos d'un minéral de phosphate donné. Les pour-cents en ordonnées représentent soit le degré de pureté du produit final (courbe en trait plein), soit le rendement en P_2O_5 solubilisé (courbe en traits interrompus), et la graduation en abscisse est celle d'une variable quelconque du procédé. Dans la zone grisée, entre les deux points limites A et B, se situent des conditions convenables pour obtenir les valeurs minimales citées dessus.

Sur la figure 2, un graphique semblable est réalisé, mais avec un minéral de phosphate différent. On peut voir que, pour ce minéral, il n'est pas possible d'atteindre des conditions où à la fois le rendement minimal en P_2O_5 (point A) et le degré de pureté minimal (point B) puissent être rencontrés.

La présente invention a par conséquent pour but de mettre au point un procédé d'attaque chlorhydrique dans lequel le rapport entre le rendement en P_2O_5 solubilisé et le degré de pureté du produit final soit optimisé de façon à permettre une attaque économiquement rentable du minéral.

On a résolu ce problème, suivant l'invention, par le fait que le procédé tel que décrit au début comprend en outre, une première neutralisation préalable de la liqueur d'attaque par un agent neutralisant, avant ladite séparation, et/ou une deuxième neutralisation préalable de ladite phase aqueuse séparée par un agent neutralisant, de manière à ajuster dans la liqueur d'attaque et/ou dans ladite phase aqueuse séparée un pH qui est supérieur au pH de la liqueur d'attaque et/ou de ladite phase aqueuse séparée sans agent neutralisant et qui est inférieur au pH auquel une part significative des ions phosphate en solution précipitent sous forme de monohydrogénophosphate de calcium (DCP). Cette neutralisation préalable a pour effet, avant ou après la séparation, de favoriser une précipitation de métaux lourds en particulier le Fe et le Mg et d'autres impuretés telles que le fluor, pour un rendement admissible en P_2O_5 solubilisé pendant l'attaque.

Par part significative des ions phosphate, il faut entendre que plus de 10 % du P_2O_5 solubilisé précipite.

On peut prévoir que cette neutralisation préalable ait lieu, après l'attaque, par exemple dans une cuve séparée, disposée immédiatement en aval de celle de la digestion. Avantageusement le pH doit être ajusté à une valeur comprise entre 0,8 et 4, de préférence entre 1,3 et 1,5, et cela pour éviter au maximum toute précipitation intempestive de DCP.

On peut aussi prévoir que la neutralisation préalable ait lieu après ladite séparation, dans la phase aqueuse séparée, et que le procédé comprenne alors en outre une séparation supplémentaire entre une phase solide insoluble supplémentaire contenant des impuretés précipitées et une phase aqueuse séparée supplémentaire, contenant lesdits ions phosphate, chlorure et calcium.

On peut aussi prévoir qu'il y ait deux étapes de neutralisation préalable, l'une avant ladite séparation, et l'autre après.

L'agent neutralisant suivant l'invention pour la neutralisation préalable est de préférence une base forte choisie parmi le groupe constitué de l'hydroxyde, de l'oxyde et des sels solubles dans l'eau de calcium, de sodium, de potassium et/ou d'ammonium.

5 La digestion en particulier et tout le processus de l'attaque chlorhydrique peuvent être effectués à la température ambiante de préférence. Des températures de 20 à 80°C sont aussi applicables.

Enfin la concentration de la solution aqueuse de HCl servant à l'attaque est de préférence inférieure à 10 %, avantageusement de 3 à 10 8%, préférentiellement de 5 à 7,4 %.

L'acide chlorhydrique dilué servant au procédé suivant l'invention peut provenir de n'importe quelle source. On peut par exemple se procurer de telles solutions aqueuses diluées de HCl sur le marché ou comme effluent d'un autre procédé. On peut aussi diluer dans une phase 15 aqueuse de l'acide chlorhydrique concentré tel que couramment disponible sur le marché. On peut aussi traiter, par de l'acide sulfurique, une solution aqueuse de chlorure de calcium de façon à faire précipiter du sulfate de calcium et isoler une solution aqueuse de HCl. Une telle solution aqueuse de chlorure de calcium peut être par exemple obtenue 20 comme effluent d'autres procédés, par exemple de certains procédés de fabrication de carbonate de sodium.

Suivant une forme avantageuse de réalisation de l'invention, le procédé comprend une neutralisation ultérieure de ladite phase aqueuse séparée et/ou de ladite phase aqueuse séparée supplémentaire, 25 contenant lesdits ions phosphate, chlorure et calcium, par addition d'un agent neutralisant de manière à ajuster, dans cette phase aqueuse, un pH supérieur au pH de la première et/ou deuxième neutralisation préalable, et à précipiter un phosphate de calcium insoluble dans l'eau, et une séparation ultérieure entre ladite phase aqueuse neutralisée, qui 30 est une solution aqueuse de chlorure de calcium, et le phosphate de

calcium précipité. Dans ce procédé, le phosphate insoluble est du monohydrogénophosphate de calcium (DCP) d'un degré de pureté très élevé et simultanément riche en P_2O_5 . Sa teneur en P_2O_5 peut par exemple être de 40 à 50% en poids, quel que soit le minerai de départ.

5 Au cours de cette neutralisation ultérieure, le pH est avantageusement ajusté à une valeur d'au moins 4,5, de préférence d'au moins 5. A ce pH, la totalité des ions phosphate en solution dans la phase aqueuse, sous la forme de dihydrogénophosphate de calcium (MCP), passe à l'état de DCP insoluble. Cette neutralisation est de
10 préférence effectuée par une base forte choisie parmi le groupe constitué de l'hydroxyde, de l'oxyde et des sels solubles dans l'eau de calcium, de sodium, de potassium et/ou d'ammonium.

 Suivant une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comprend un traitement de ladite solution aqueuse de chlorure
15 de calcium par une solution aqueuse d'acide sulfurique avec formation de sulfate de calcium insoluble, qui précipite, et d'une phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, un isolement du précipité de sulfate de calcium et un recyclage au moins partiel, vers l'étape de digestion, de la
 phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, pour former ladite solution
20 aqueuse d'acide chlorhydrique.

 Suivant une forme de réalisation perfectionnée de l'invention, le procédé comprend en outre une neutralisation supplémentaire de ladite
 solution aqueuse de chlorure de calcium, par une addition d'un agent
 neutralisant, de manière à ajuster, dans cette solution aqueuse, un pH
25 supérieur au pH de la neutralisation ultérieure, et à précipiter des impuretés résiduelles, et une élimination de ces impuretés à partir de ladite solution aqueuse, un traitement de celle-ci par une solution
 aqueuse d'acide sulfurique avec formation de sulfate de calcium
 insoluble, qui précipite, et d'une phase aqueuse à base d'acide
30 chlorhydrique, un isolement du précipité de sulfate de calcium et un

recyclage, vers l'étape de digestion, de la phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, pour former ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Par cette étape de procédé on peut faire précipiter toutes les impuretés non désirées, par exemple des métaux amphotères, et réaliser un système recyclé fermé, sans augmentation progressive de la teneur de ces impuretés dans le cycle.

D'autres indications à propos du procédé d'attaque suivant l'invention sont données dans les revendications annexées.

D'autres détails et particularités de ce procédé ressortiront également de la description donnée ci-après d'exemples non limitatifs, avec références aux dessins annexés.

Les figures 1 et 2 représentent des graphiques déjà décrits ci-dessus.

La figure 3 représente, sous la forme d'un schéma d'écoulement, un exemple de réalisation de module de production de DCP, dans lequel on met en œuvre un procédé d'attaque de minerai de phosphate suivant l'invention.

Ainsi qu'il est illustré sur la figure 3, le minerai de phosphate extrait est alimenté en 1 dans une cuve de digestion 2 où il est soumis à l'attaque d'une solution d'acide chlorhydrique de l'ordre de 5 % en poids, amenée dans cette cuve par un conduit 3. Par minerai de phosphate tel qu'extrait, on entend qu'il n'est soumis ni à une calcination, ni à un broyage fin, en particulier dans les mines où le minerai extrait se présente sous forme poudreuse. S'il s'agit de minerai d'origine volcanique, un simple concassage peut être prévu à une taille de grains de l'ordre de 150 à 500 μm .

Dans la cuve de digestion 2, la dissolution de phosphate de calcium est effectuée à la température ambiante et elle est rapide et intense, sous la forme de H_3PO_4 et de MCP soluble.

On peut prévoir alors d'introduire un agent neutralisant, tel que par exemple de la chaux hydratée, dans une cuve de neutralisation préalable 9 qui est agencée en aval de la cuve de digestion 2 et à laquelle elle est reliée par le conduit 8. Cette introduction d'agent neutralisant se fait par un conduit 10 et elle a pour effet de maintenir dans la cuve 9 un pH qui sera, par exemple, compris entre 1,3 et 1,5. A ce pH élevé, les métaux lourds, tels que Fe, et d'autre impuretés, telles que F, dissous à partir du minerai par l'attaque chlorhydrique, sont précipités et l'on obtient une suspension de particules solides. Le liquide trouble ainsi obtenu est envoyé par le conduit 11 à un dispositif de séparation 6, par exemple un filtre-presse où les solides sont séparés en 7, après addition avantageuse d'un adjuvant de filtration approprié, connu en soi, et éliminés.

La phase liquide issue de la séparation contient sous forme dissoute de l'acide phosphorique, du phosphate monocalcique MCP, du chlorure de calcium et quelques impuretés résiduelles.

En variante, on peut prévoir de diriger la pulpe obtenue dans la cuve de digestion 2 directement au dispositif de séparation 6, par l'intermédiaire du conduit 5. Une première part d'impuretés précipitées est évacuée par le conduit 7. La phase liquide séparée est alors transférée par le conduit 34 à une autre cuve de neutralisation 35, dans laquelle on introduit en 36 un agent de neutralisation tel que décrit précédemment, de façon à atteindre un pH compris par exemple entre 1,3 et 1,5. Le liquide trouble obtenu par précipitation des métaux lourds et d'autres impuretés est transféré par le conduit 37 à un dispositif de séparation 38, d'où on élimine en 40 une nouvelle part d'impuretés.

La phase aqueuse séparée contenant des ions phosphate, calcium et chlorure qui provient du dispositif de séparation 6 par le conduit 12 ou du dispositif de séparation 38 par le conduit 39 est alors transférée dans une cuve de neutralisation ultérieure 13, où l'on précipite

le phosphate dicalcique DCP par introduction dans la phase liquide, en 14, d'un agent neutralisant, du même type que décrit précédemment, par exemple du carbonate de calcium ou du lait de chaux. Ici
5 davantageusement le pH va atteindre une valeur de l'ordre de 5, à laquelle tout le MCP est converti en DCP insoluble dans l'eau.

Pour séparer le précipité, on peut par exemple évacuer en 15 la phase liquide neutralisée et la faire passer notamment sur un filtre à bande 16 où l'on sépare la matière solide, c'est-à-dire un gâteau humide de DCP 17, contenant approximativement 40-50 % en poids de P_2O_5 ,
10 analysé sur produit sec, 25-28 % de Ca et des traces minimales d'impuretés. Le filtrat est évacué en 18. Il consiste en une solution aqueuse de $CaCl_2$, aisément éliminable, car peu polluante, et même facilement revalorisable. Le chlorure de calcium peut être utilisé par exemple comme produit antigel sur les chaussées.

15 Au cours de cette attaque chlorhydrique, on peut obtenir un rendement en P_2O_5 solubilisé supérieur à 75%, de préférence à 90% et très avantageusement à 95% en poids. Même à un rendement d'attaque aussi élevé on obtient dans le DCP obtenu en 17, des degrés de pureté supérieurs aux valeurs minimales habituellement requises, comme par
20 exemple une teneur maximale en F de 0,2 % et en Fe de 0,05 %.

Au lieu d'évacuer la solution aqueuse de $CaCl_2$, issue du filtre à bande 16, on peut aussi prévoir de la diriger, par des conduits 19 et 20, vers un réacteur 21 qui est alimenté par le conduit 22 en une solution aqueuse d'acide sulfurique. Dans ce réacteur, agité à une température
25 d'environ 60°C, pendant une heure, il se forme du sulfate de calcium insoluble, qui précipite sous une forme très pure. Par le conduit 23, la liqueur résultant de l'attaque sulfurique est soumise à une étape de séparation, par exemple par filtration en 24. La phase solide formée du sulfate de calcium est évacuée en 25 et la phase liquide formée d'une

solution aqueuse de HCl très pure est renvoyée, par le conduit 26, au conduit d'alimentation en acide chlorhydrique dilué 3.

Comme l'acide sulfurique est plus fréquent et plus disponible en grandes quantités que l'acide chlorhydrique, ce recyclage permet
5 d'améliorer encore le rendement de l'attaque chlorhydrique et même de prévoir celle-ci en des endroits où le HCl est difficile à se procurer.

D'une manière alternative, on peut, préalablement au réacteur d'attaque sulfurique, faire passer la solution aqueuse de CaCl_2 issue du filtre à bande 16 dans une cuve de neutralisation supplémentaire 27, en
10 passant par le conduit 28.

Dans cette cuve 27 on introduit à nouveau un agent neutralisant, en 29, de préférence de la chaux hydratée ou du carbonate de calcium, de façon à atteindre un pH de l'ordre de 9-10, ce qui a pour effet de faire précipiter toutes les impuretés résiduelles, telles les métaux amphotères,
15 etc. La suspension obtenue est transférée par le conduit 30 à un séparateur 31. Le gâteau séparé est évacué en 32 et le filtrat très pur formé de CaCl_2 en solution aqueuse est conduit, par l'intermédiaire des conduits 33 et 20, au réacteur d'attaque sulfurique 21.

On peut bien entendu envisager aussi d'alimenter la source en
20 acide chlorhydrique dilué par une solution aqueuse de CaCl_2 issue d'un autre procédé en traitant éventuellement préalablement cette solution aqueuse par une attaque sulfurique, comme dans le réacteur 21, après éventuellement une neutralisation comme dans le dispositif de neutralisation 27.

25 L'invention va à présent être décrite de manière plus détaillée à l'aide d'un exemple de réalisation, donné à titre non limitatif.

Exemple

a. Du minerai de phosphate d'origine syrienne est mis en oeuvre.

L'attaque du minerai est effectuée de manière discontinue à l'aide
30 d'une solution aqueuse présentant une teneur pondérale en HCl de

7,4 %, à la température de 25°C. Dans cet exemple, la digestion dure environ 30 minutes par lot.

La quantité de HCl ajoutée est déterminée par un rapport molaire entre le HCl ajouté au minerai et le Ca présent dans celui-ci (un rapport HCl/Ca = 1 étant défini comme une addition de HCl telle que tout le Ca du minerai est dissous sous forme de CaCl_2 dans la phase aqueuse). L'attaque du minerai est dans cet exemple réalisée à plusieurs rapports HCl/Ca variant de 0,6 à 0,9.

Après la digestion, la suspension est filtrée et le filtrat est soumis à une neutralisation par de la chaux hydratée de façon à obtenir un gâteau de DCP précipité.

Une analyse du rendement en P_2O_5 solubilisé et des teneurs en F et en Fe^{++} dans le DCP est alors effectuée, ce qui donne les résultats suivants :

Rapport HCl/Ca	Rendement en P_2O_5 solubilisé % en poids	Fraction de minerai sous forme de résidu % en poids	Fluor dans DCP % en poids	Fer dans DCP % en poids
0,6	80	55	0,41	0,06
0,7	92	52	0,48	0,064
0,8	95	48	0,65	0,096
0,9	96	47	0,78	0,12

Comme on peut le voir, bien que le rendement en P_2O_5 solubilisé soit tout à fait acceptable, les teneurs en Fe et F dans le DCP final sont trop élevées ($\text{F} > 0,2$ % en poids et $\text{Fe} > 0,05$ % en poids).

b. On effectue une attaque du même minerai. L'attaque du minerai a lieu de manière discontinue à l'aide d'une solution aqueuse présentant une teneur pondérale en HCl de 7,4 %, à la température de 25°C. Dans cet exemple la digestion dure environ 30 minutes par lot et le rapport molaire HCl/Ca est réglé à 0,9.

Avant la séparation liquide/solide, on effectue un contrôle du pH par de la chaux hydratée, et cela pour ajuster différentes valeurs, puis on filtre, on neutralise à nouveau et on sépare un gâteau de DCP.

Le résultat des analyses donne les valeurs suivantes :

pH	Rendement en P ₂ O ₅ solubilisé % en poids	Fluor dans DCP % en poids	Fe dans DCP % en poids
0,6	95	0,79	0,12
1,3	78	0,25	0,05
1,5	77	0,074	0,04
1,7	67	0,047	0,036
1,9	54	0,055	0,036

5

Comme on peut le voir, en ajustant le pH dans la gamme de 1,3 à 1,5 avant la filtration, on rend parfaitement exploitable un minerai qui, sans préneutralisation, ne l'était pas, du moins par une attaque à l'acide chlorhydrique dilué. Les rendements en P₂O₅ solubilisé sont encore acceptables et le degré de pureté du produit final obtenu est excellent.

10

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée à cet exemple de réalisation et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.

15

REVENDECATIONS

1. Procédé d'attaque de minerai de phosphate, comprenant :

- 5 – une digestion de minerai de phosphate par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique présentant une concentration en HCl au maximum égale à 10% en poids, avec formation d'une liqueur d'attaque constituée d'une phase aqueuse, dans laquelle le phosphate du minerai se dissout sous forme d'ions phosphate, et d'une phase solide insoluble, contenant des impuretés, et
- 10 – une séparation entre la phase solide insoluble et la phase aqueuse de la liqueur d'attaque, la phase aqueuse séparée contenant lesdits ions phosphate, des ions chlorure et des ions calcium, caractérisé en ce qu'il comprend, une première neutralisation préalable de la liqueur d'attaque par un agent neutralisant, avant ladite séparation,
- 15 et/ou une deuxième neutralisation préalable de ladite phase aqueuse séparée par un agent neutralisant, de manière à ajuster dans la liqueur d'attaque et/ou dans ladite phase aqueuse séparée un pH qui est supérieur au pH de la liqueur d'attaque et/ou de ladite phase aqueuse séparée sans agent neutralisant et qui est inférieur au pH auquel une
- 20 part significative des ions phosphate en solution précipitent sous forme de monohydrogénophosphate de calcium (DCP).

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend uniquement ladite première neutralisation préalable.

- 25 3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend uniquement ladite deuxième neutralisation préalable et une séparation supplémentaire entre une phase solide insoluble supplémentaire et une phase aqueuse séparée supplémentaire, contenant lesdits ions phosphate, les ions chlorure et les ions calcium.

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le pH de la liqueur d'attaque et/ou de ladite phase aqueuse séparée est ajusté à une valeur comprise entre 0,8 et 4, de préférence entre 1,3 et 1,5.

5 5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent neutralisant susdit est une base forte choisie parmi le groupe constitué de l'hydroxyde, de l'oxyde et des sels solubles dans l'eau de calcium, de sodium, de potassium et/ou d'ammonium.

10 6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la digestion est effectuée à température ambiante.

15 7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend une étape préalable de formation de ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique, par dilution d'acide chlorhydrique concentré dans l'eau.

20 8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend une étape préalable de formation de ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique, par traitement par de l'acide sulfurique d'une solution aqueuse de chlorure de calcium et élimination à partir de celle-ci d'un précipité de sulfate de calcium.

25 9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend une neutralisation ultérieure de ladite phase aqueuse séparée ou de ladite phase aqueuse séparée supplémentaire, contenant lesdits ions phosphate, chlorure et calcium, par addition d'un agent neutralisant de manière à ajuster, dans cette phase aqueuse, un pH supérieur au pH de la première et/ou deuxième neutralisation préalable, et à précipiter un phosphate de calcium insoluble dans l'eau, et une séparation ultérieure entre ladite phase

aqueuse neutralisée, qui est une solution aqueuse de chlorure de calcium, et le phosphate de calcium précipité.

10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que le pH de ladite phase aqueuse séparée et/ou de ladite phase aqueuse séparée supplémentaire est ajusté à une valeur d'au moins 4,5, de préférence d'au moins 5.

11. Procédé suivant l'une des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que l'agent neutralisant de la neutralisation ultérieure est une base forte choisie parmi le groupe constitué de l'hydroxyde, de l'oxyde et des sels solubles dans l'eau de calcium, de sodium, de potassium et/ou d'ammonium.

12. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'il comprend un traitement de ladite solution aqueuse de chlorure de calcium par une solution aqueuse d'acide sulfurique avec formation de sulfate de calcium insoluble, qui précipite, et d'une phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, un isolement du précipité de sulfate de calcium et un recyclage au moins partiel, vers l'étape de digestion, de la phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, pour former ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

13. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une neutralisation supplémentaire de ladite solution aqueuse de chlorure de calcium, par une addition d'un agent neutralisant, de manière à ajuster, dans cette solution aqueuse, un pH supérieur au pH de la neutralisation ultérieure, et à précipiter des impuretés résiduelles, et une élimination de ces impuretés à partir de ladite solution aqueuse, un traitement de celle-ci par une solution aqueuse d'acide sulfurique avec formation de sulfate de calcium insoluble, qui précipite, et d'une phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, un isolement du précipité de sulfate de calcium et un

recyclage, vers l'étape de digestion, de la phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, pour former ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

5 14. Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce que le pH de ladite solution aqueuse de chlorure de calcium est ajusté à une valeur d'au moins 8,5, de préférence d'au moins 9.

10 15. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 13 et 14, caractérisé en ce que l'agent neutralisant de l'étape de neutralisation supplémentaire est une base forte choisie parmi le groupe constitué de l'hydroxyde, de l'oxyde et des sels solubles dans l'eau de calcium, de sodium, de potassium et/ou d'ammonium.

16. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique mise en œuvre dans la digestion présente une concentration en HCl de l'ordre de 3 à 8 %, de préférence de 5 à 7,4 % en poids.

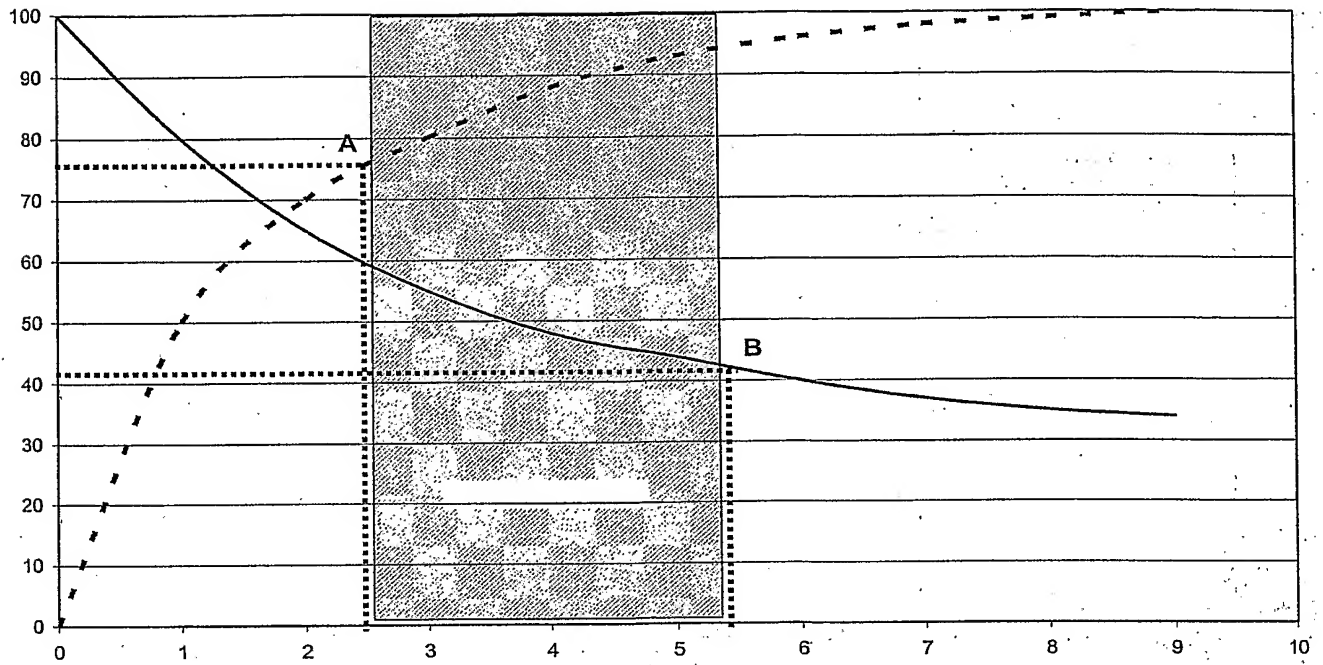


Fig. 1

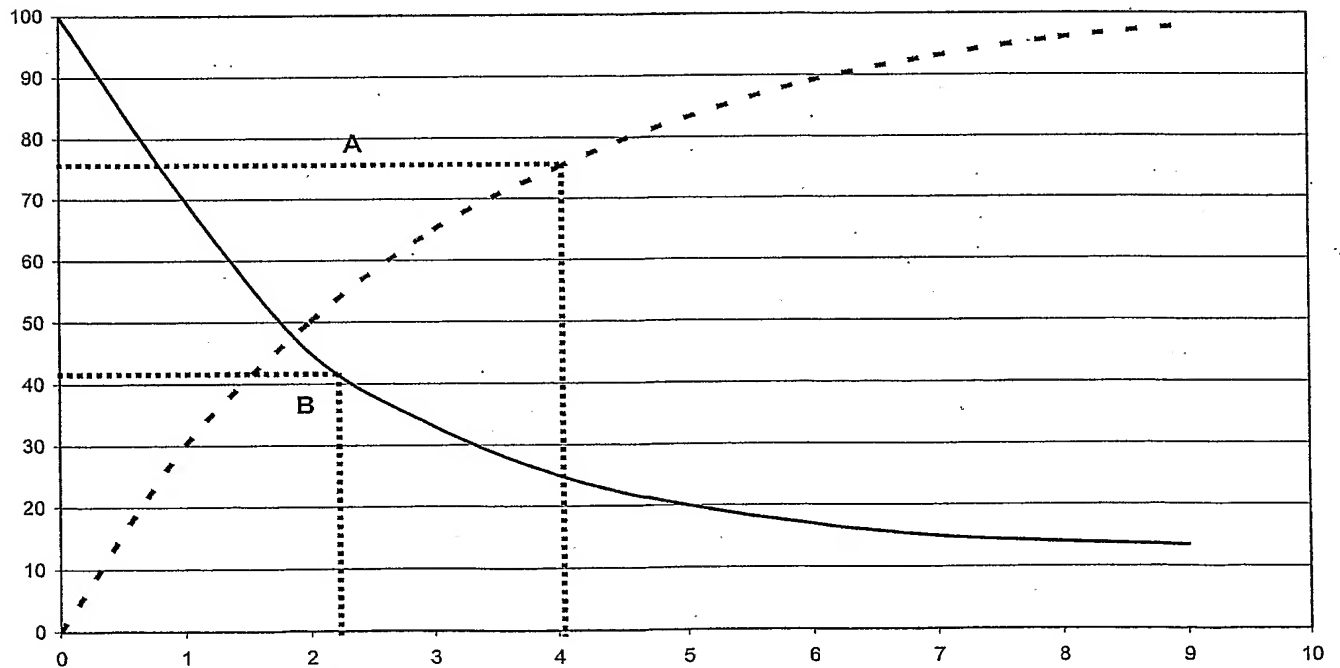


Fig. 2

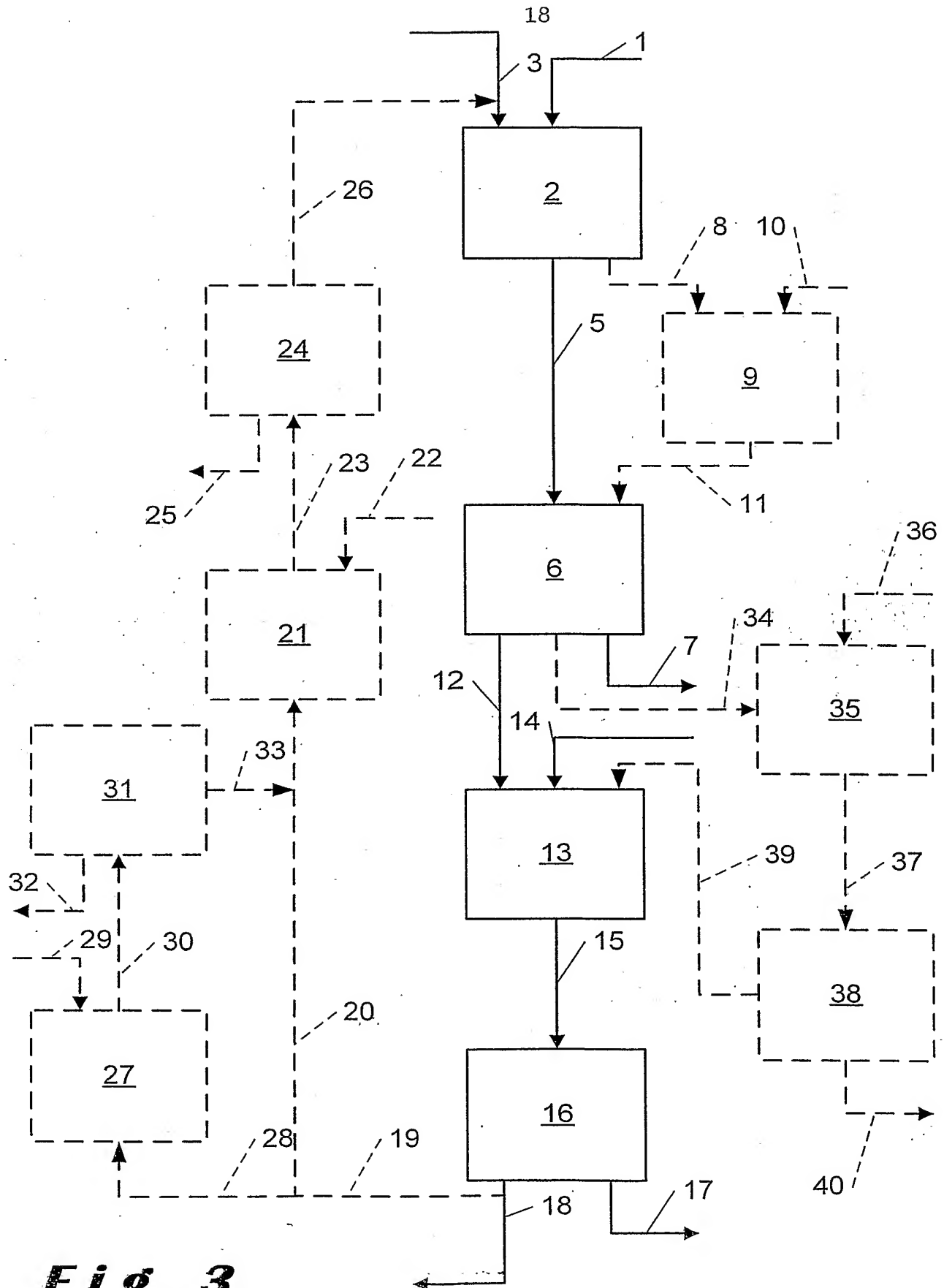


Fig. 3